

BJ



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 43 23 307 A 1**

(51) Int. Cl.⁵:
C08G 65/22
C 07 D 305/06
// C09D 171/02,
175/08, C10M 145/30,
C10N 40:04

DE 43 23 307 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 23 307.4
(22) Anmeldetag: 12. 7. 93
(23) Offenlegungstag: 27. 1. 94

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

10.07.92 US 911461 21.06.93 US 080614

(71) Anmelder:

Aerojet-General Corp., Rancho Cordova, Calif., US

(74) Vertreter:

Wagner, K., Dipl.-Ing.; Geyer, U., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 80538 München

(72) Erfinder:

Malik, Aslam, Cammeron Park, Calif., US; Manser,
Gerald E., El Dorado Hills, Calif., US; Archibald,
Thomas G., Sacramento, Calif., US

(54) Herstellung und Polymerisation von Perfluoralkoxyalkylenoxiden zur Herstellung von hydrophoben Polyethern

(57) Oxetanmonomere mit perfluorinierten Alkoxyseitenketten werden vorgesehen; ferner ein Verfahren zu deren Herstellung; schließlich wird ein Verfahren für deren Polymerisation angegeben. Ebenso werden die sich ergebenden Präpolymere vorgesehen. Die Monomere werden hergestellt durch die Reaktion von fluorinierten Alkoxiden mit Arylsulfonatabkömmlingen von 3-Hydroxyalkyloxetanen, beispielsweise p-Toluolsulfonatabkömmlingen von 3-Hydroxymethyl-3-methyloxetan oder 3,3-bis(Hydroxymethyl)oxetan. Mit hoher Ausbeute werden Oxetane erhalten, die herabstehende perfluorinierte Alkoxyseitenketten besitzen. Die fluorinierten Alkoxyoxetanmonomere der Erfindung können ohne weiteres polymerisiert werden, und zwar in der Anwesenheit von Lewis-Säurekatalysatoren und Polyhydroxy aliphatischen Verbindungen zum Erhalt von hydroxyendständigen Präpolymeren mit hohen Ausbeuten, wobei diese Präpolymere Molekulargewicht von 1000 bis ungefähr 30000 besitzen, und eine Polymerhauptkette, die sich aus der Öffnung des Oxetanrings ergibt.

DE 43 23 307 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung bezieht sich auf Oxetanmonomere mit seitlichen Perfluoralkoxygruppen, auf ein Verfahren zu deren Herstellung und auf ein Verfahren zur Polymerisation und schließlich bezieht sich die Erfindung auch auf auf diese Weise hergestellte Präpolymere, die mit Hydroxygruppen enden. Die Präpolymere besitzen eine Polyetherhauptkette (backbone) und sie sind zur Herstellung von Harzen und Überzügen geeignet, die hydrophobe Eigenschaften, niedrige dielektrische Konstanten und niedrige Brechungsindizes besitzen.

10 Zum Stand der Technik sei auf folgendes hingewiesen.

Es ist bekannt, daß Oxetan in der 3-Position mit Methylgruppen substituiert werden kann, die energetisch funktionelle Gruppen besitzen, wie beispielsweise Nitro, Azid, Nitro und Difluoramino. Die Polymerisation dieser substituierten Oxetane in der Anwesenheit von aliphatischen Polyhydroxyverbindungen erzeugt mit hydroxyterminierte (endende) Polymere mit einer Polyetherhauptkette mit wegstehenden energetischen Gruppen. Diese Polymere können sodann mit Isocyanaten ausgehärtet werden, und bilden Polymere mit hohem Molekulargewicht, die als Bindemittel in Antriebsmittelanwendungsfällen geeignet sind, wie dies in den folgenden US-Patenten beschrieben ist:

15 4 393 199; 4 483 978; 4 707 540 und 4 764 586.
20 Es ist erwünscht, Fluor in den Polyetherpolymeren einzubauen jedoch ruft der Einbau von hohen Prozentsätzen an Fluor in einer Etherhauptkette eines Polymers thermische und chemische Instabilität hervor, was die Erzeugung eines Fluoridions oder Fluorwasserstoffs zur Folge hat. Wenn das Fluor in Polymeren eingebaut wird, die keine Etherverbindung haben, so besitzen die sich ergebenden Materialien hohe Glasübergangstemperaturen, was die Brauchbarkeit und die Anwendungsmöglichkeiten der sich ergebenden Polymere begrenzt.

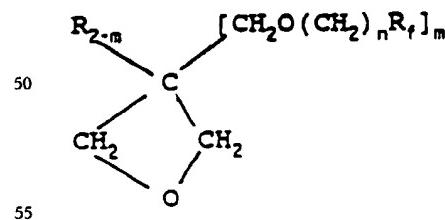
25 Kurze Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung sieht Oxetanmonomere vor mit Alkoxyseitenketten mit einem vollständig fluorierterem Omega-kohlenstoff, und zwar vorzugsweise perfluorierten Alkoxyseitenketten; ferner sieht die Erfindung ein Verfahren zu deren Herstellung vor und ein Verfahren zu deren Polymerisation und auch auf die sich ergebenden Präpolymere. Die Monomeren werden durch die Reaktion der entsprechenden fluorierten Alkoxide mit Arylsulfonat oder halogenierten Abkömmlingen von 3-Hydroxyalkyloxetanen hergestellt. Ein Beispiel für das letztere ist der p-Toluolsulfonatabkömmling von 3-Hydroxymethyl-3-methyloxetan oder der Abkömmling von 3,3-bis(Hydroxymethyl)-oxetan. Eine hohe Ausbeute der Oxetane mit wegstehenden perfluorierten Alkoxyseitenketten wird erhalten.

30 35 Die fluorierten Alkoxyoxetanmonomere der Erfindung können ohne weiteres in Anwesenheit von Lewis-Säurekatalysatoren polymerisiert werden, um hohe Ausbeuten von hydroxyendenden Präpolymeren zu erhalten, die Molekulargewichte von 1000 bis ungefähr 30 000 besitzen und ferner eine Polyetherhauptkette aufweisen, die sich aus der Öffnung des Oxetanrings ergibt. Diese Präpolymeren sind als hydrophobe nicht anhaftende oder 40 anklebende Überzüge und als Ausgangsmaterialien für Bindemittel für Antriebsmittel brauchbar.

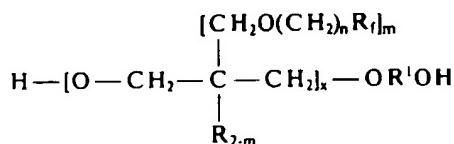
Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels

45 Die Erfindung umfaßt die folgenden Oxetanabkömmlinge, ein Verfahren zu deren Herstellung und ein Verfahren zu ihrer Polymerisation und die sich ergebenden Präpolymere:



dabei ist:
 n = 1 bis 5;
 m = 1 oder 2;
 60 R ist Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen; und
 Rf ist ein lineares oder ein verzweigtes kettenförmiges Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl von 1 bis 20 Kohlenstoffen, oder perfluorierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen.

Die Erfindung umfaßt auch die Polymerisation des Monomers und die sich ergebenden hydroxyendenden Präpolymeren mit der im folgenden angegebenen Struktur:



5

dabei ist:

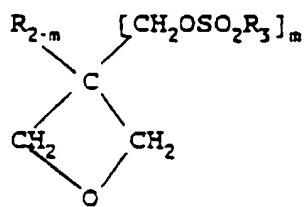
n bis 5;

m 1 oder 2;

R Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen;

R¹ Alkylen oder Isoalkylen mit 2 bis ungefähr 5 Kohlenstoffen;R_f ist lineares oder ein verzweigtes kettenförmiges Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder oxaperfluorierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen; und x ist 2 bis ungefähr 250.

Die Oxetanabkömmlinge werden erreicht durch die Reaktion von Arylsulfonatabkömmlingen von Hydroxyalkyloxetanen mit fluorierten Alkoxiden. Die Arylsulfonatabkömmlinge der Hydroxyalkyloxetane besitzen die folgende allgemeine Formel:



20

25

dabei ist:

m = 1 oder 2;

R = Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen; und

R₃ = monocyclisches Aryl mit von C₆ bis C₁₀ Kohlenstoff, beispielsweise Benzyl, Toly, Xylyl, Mesityl.

Die bevorzugten Sulfonate sind Toluolsulfonate, beispielsweise p-Toluolsulfonatabkömmlinge von Oxetan.

Die fluorierten Alkoxide werden durch die Reaktion von fluorierten Alkoholen mit Natriumhydrid in einem geeigneten Lösungsmittel, wie beispielsweise Dimethylformamid, erhalten. Die fluorierten Alkohole können folgende allgemeine Formel besitzen:



40

dabei ist:

n = 1 bis 5,

R_f = ist ein lineares oder ein eine verzweigte Kette besitzendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder oxaperfluorierter Polyether mit von 4 bis 60 Kohlenstoffen.

Beispiele von geeigneten fluorierten Alkoholen sind die folgenden: Trifluorethan, Heptafluorbutanol, Penta-decafluoroctanol, Tridecafluoroctanol usw. Andere brauchbare Alkohole umfassen fluorierte Alkohole mit anderen Halogenen in der Omega-Position beispielsweise Omega-haloperfluorierter Alkohole der folgenden Formeln:

45



50

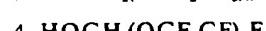
55

wobei:

X = Halogen, beispielsweise Brom, Jod, Chlor oder Fluor und

n = 2 bis ungefähr 20; und

60



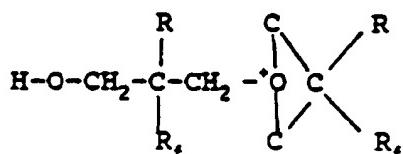
65

wobei n = 2 bis ungefähr 20 ist.

Die fluorierten Alkoxyoxetanmonomere polymerisieren ohne weiteres in Anwesenheit eines Lewis-Säurenkatalysators und einer aliphatischen Polyhydroxyverbindung als ein Polymerisationsinitiator. In Anwesenheit einer Lewis-Säure setzt der Alkohol ein Proton frei, welches die Ringöffnungspolymerisation des Oxetans initiiert, welches durch die Bildung des folgenden Zwischenproduktes fortschreitet:

5

10



15

Geeignete Katalysatoren sind die Lewis-Säuren, d. h. Verbindungen, die in der Lage sind, Elektronenpaar aufzunehmen, wobei Beispiele davon folgendes umfassen: Komplexe von Bortrifluorid, Phosphorpentafluorid, Antimonpentafluorid, Zinkchlorid, Aluminiumbromid usw.

Geeignete Initiatoren oder Starter sind aliphatische Polyhydroxyverbindungen, wie beispielsweise Alkyl und Isoalkylpolyole mit von 2 bis 5 Kohlenstoffen und von 2 bis 4 Hydroxylgruppen, beispielsweise Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Propylenglykol, Isobutan-1,3-diol, Pentan-1,5-diol, Pentaerythrol usw.

Die Polymerisation wird ausgeführt in Anwesenheit eines geeigneten inerten Lösungsmittels, vorzugsweise halogeniertem C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoff, beispielsweise Methylchlor, Methylenbromid, Ethylenchlorid, Ethylenbromid, Propylenchlorid, Freonen, fluorierte Lösungsmittel usw.

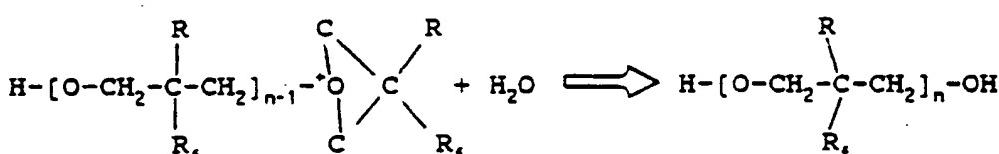
Der Katalysator und der Initiator werden vorzugsweise in dem Lösungsmittel vor der Zugabe zu dem Oxetanmonomer gemischt. Ein Beispiel einer bevorzugten Kombination aus Katalysator, Initiator und Lösungsmittel ist Bortrifluoridetherat oder Bortrifluoridtetrahydrofuranat und Butan-1,4-diol in Methylenchlorid.

Dieser Mischung wird der Monomer zugegeben und die Lösungspolymerisation wird bei Lösungskonzentrationen von 5 bis 75 Gew.-% durchgeführt. Bei der Polymerisation kann die Konzentration des Katalysators und die Anteile des Initiators beispielsweise Butan-1,4-diol verändert werden um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern, wobei höhere Proportionen des Initiators ein niedriges Molekulargewicht des Präpolymerproduktes zur Folge haben. Brauchbare Proportionen des Bortrifluoridkatalysators zum Initiator können in den Bereichen liegen von ungefähr 100 : 1 bis ungefähr 1 : 2.

Die Polymerisation endet mit der Bildung des hydroxyendenden Polymers gemäß des folgenden Mechanismus:

35

40



Die Polymerisation kann eine Homopolymerisation oder eine Copolymerisation sein, in der eine Mischung von zwei oder mehr der oben genannten Oxetanmonomere der Polymerisationszone zugegeben wird. Eine besonders brauchbare Copolymerisation ist die Blockpolymerisation, in der die Comonomere sequentiell in ausgewählten Proportionen zugegeben werden, um Blockcopolymeren von gesteuerten Blockgrößen und -eigenschaften zu erhalten.

Zur Herstellung der Präpolymere mit den optimalen Überzugseigenschaften sollte das Oxetanmonomer einen Substituenten in 3-Stellung besitzen, wobei die Rf-Gruppe ihren Omega-Kohlenstoff vollständig fluoriert hat. Eine der Hauptanwendungen der erfindungsgemäßen hydroxyendenden Präpolymere ist die Entwicklung von hydrophoben nichthaftenden Überzügen. Das wichtigste Kriterium bei der Entwicklung dieser Überzüge ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie des Überzugs, was ein Maß ist für die Benetzbarkeit des Überzugs und die kritischen Eigenschaften definiert, wie beispielsweise seine Hydrophobie und Adhäsionseigenschaften. Endständige oder abschließende Kohlenstoffe, die Wasserstoff enthalten wie beispielsweise -CF₂H oder -CFH₂ oder -CH₃ besitzen signifikant größere Oberflächenenergien (15–39 dyn/cm) als diejenigen mit vollständig halogenierten Gruppen, beispielsweise denjenigen mit -CF₃-Gruppen, die Oberflächenenergien von ungefähr 6 dyn/cm besitzen.

Am bevorzugtesten ist der 3-Stellungssubstituent (Rf) Perfluoralkyl. Die Perfluoralkylgruppe ist eine extrem starke elektronenziehende Gruppe und ihre Anwesenheit ändert die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Oxetanmonomere. Dies beeinflusst die Leichtigkeit ihrer Polymerisation und die Funktionalität, das Molekulargewicht und die Struktur, d. h. cyclisch oder linear, des Polymers. Die brauchbarsten hydroxyendenden Präpolymere mit fluorierten Seitenketten sind diejenigen, die wohl definiert sind und die eine Funktionalität von mindestens 2 besitzen. Die Anwesenheit von nicht-funktionellen oder monofunktionellen Materialien in den Präpolymeren ergibt Überzüge mit schlechten mechanischen und Oberflächeneigenschaften.

Cyclische Gruppen hauptsächlich cyclische Tetramere und Trimere in dem Polymer sind nicht-funktionell und reduzieren die Benutzbarkeit der Präpolymeren. Andere nicht-funktionelle Gruppen können gebildet werden durch Termination von Gegenionen, wie beispielsweise Diethylether und Fluoridiontermination. Zusätzlich zur Rolle des Fluoralkylsubstituenten am Oxetan auf seine Reaktivität, andere Faktoren kontrollieren somit die

Bildung von nicht- und mono-funktionellen Materialien, wie beispielsweise das Monomer/Initiatorverhältnis, das Verhältnis von Alkohol zu Lewis-Säure, die Art der Lewis-Säure, die Reaktionstemperatur, das Lösungsmittel und die Konzentration.

Es ist ebenfalls bevorzugt, mono-3-substituierte Oxetane zu verwenden, d. h. der Wert von "m" in der empirischen Formel ist vorzugsweise 1. Diese sind bevorzugt, da die Homopolymerisation von di-3-substituierten Oxetanmonomeren kristalline Polymere ergibt. Beispielsweise ergibt die Polymerisation von 3,3bis(Chlormethyl)oxetan ein kristallines Polymer, das in der Nachbarschaft von 220°C schmilzt.

Die hydroxydendenen Präpolymeren hergestellt aus den bevorzugten mono-3-substituierten Oxetanmonomeren sind amorphe, eine niedrige Viskosität besitzende Öle, die leicht zu verarbeiten sind. Die Präpolymeren sind relativ rein, wohingegen die aus di-3-substituiertem Oxetanmonomeren abgeleiteten große Mengen an nicht-funktionellem cyclischen Oligomeren enthalten. Auch können die gewünschten Oberflächeneigenschaften des Präpolymers erreicht werden mit nur einem fluorierten Substituenten in der 3-Position des Oxetanmonomers und ein zweiter fluorierter Substituent trägt in nicht signifikanter Weise zu den Oberflächeneigenschaften bei.

In den folgenden Beispielen wurde die Polymerisation mit Bor trifluoridetherat oder Bor trifluoridtetrahydrofuranat in Butan-1,4-diol ausgeführt. Der Initiator wurde aus einem Bor trifluoridetherat kommerzieller Qualität hergestellt und wurde vor dem Gebrauch destilliert. In ähnlicher Weise wurde das Butan-1,4-diol über Calciumhydrid destilliert und vor der Verwendung über einem 4-Å-Molekularsieb gelagert.

Die Polymerisationen wurden in einem 100 ml Glaskolben durchgeführt, der ummantelt war und mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet war. Die NMR-Analyse der Produkte wurde an einem Bruker MSL300 Spektrometer bei 300 MHz in Deuteriochloroformlösung ausgeführt, und zwar mit Protonen und Kohlenstoffverschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan und Fluorverschiebungen relativ zu Fluortrichlormethan. Die Infrarotanalyse erfolgt durch diffuse Reflexion an einem Nicolet SX-5 Spektrometer an KBr. Die thermische Analyse wurde an einem Dupont DSC 9100 Analysator ausgeführt. Durchschnittsmolekulargewichte wurden bestimmt unter Verwendung eines Waters Gel permeations-Chromatographen ausgerüstet mit vier Kolonnen (100 Å, 500 Å, 10³ Å und 10⁴ Å), einem Differentialbrechungsindexdetektor und einem Data Module 730.

Beispiel 1

Herstellung von 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-Methyloxetan

Eine Dispersion von 50 Gew.-% (2,8 g, 58,3 mMol) Natriumhydrid in Mineralöl wurden zweimal mit Hexanen gewaschen und in 35 ml Dimethylformamid suspendiert. Sodann wurden 5,2 g (52 mMol) von Trifluorethanol zugegeben und die Mischung wurde 45 Minuten lang gerührt. Eine Lösung von 10,0 g (39 mMol) von 3-Hydroxymethyl-3-methyloxetan-p-toluolsulfonat in 15 ml Dimethylformamid wurden zugegeben und die Mischung wurde auf 75–85°C 20 Stunden lang erhitzt, als die ¹H-NMR-Analyse eine Aliquotprobe zeigte, daß das Ausgangssulfonat verbraucht war.

Die Mischung wurde in 100 ml Eiswasser gegossen und extrahiert mit 2 Volumen an Methylenchlorid. Die kombinierten organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, zweimal mit 2 Gew.-% wäßriger Salzsäure, Salzbrühe, getrocknet über Magnesiumsulfat und verdampft, um 6,5 g an 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan als ein Öl zu ergeben, das weniger als 1 Gew.-% Dimethylformamid enthält. Die Ausbeute dieses Produktes betrug 90%. Das Öl wurde bei 30°C und 0,2 ml Quecksilberdruck destilliert, um 4,3 g analytisch reines Produkt zu ergeben, was einer 60% Ausbeute entspricht. Die Analysen des Produkts waren wie folgt: IR (KBr) 2960–2880, 1360–1080, 990, 840 cm⁻¹; ¹H-NMR 1,33 (s, 2H), 3,86 (q, J = 8,8 Hz, 2H), 4,35 (d, J = 5,6 Hz, 2H), 4,51 (d, J = 5,6 Hz, 2H); ¹³C-NMR 20,72, 39,74, 68,38 (q, J = 40 Hz), 77,63, 79,41, 124 (q, J = 272 Hz). Die berechnete Elementaranalyse für C₇H₁₁F₃ ist: C = 45,55; H = 6,02; F = 30,95. Die experimentelle Analyse ergab: C = 45,28; H = 5,83; F = 30,59.

Beispiel 2

Herstellung von 3,3-bis-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-oxetan

Eine 50 Gew.-% Dispersion von Natriumhydrid in 18,4 g (0,383 Mol) von Mineralöl wurde zweimal mit Hexanen gewaschen und wurde in 200 ml Dimethylformamid suspendiert. Sodann wurden 38,3 g (0,383 Mol) Trifluorethanol tropfenweise über 45 Minuten zugegeben, wobei sich Wasserstoffgas entwickelte. Die Mischung wurde 30 Minuten lang gerührt und eine Lösung von 30,0 g (0,073 Mol) an 3,3-bis(Hydroxymethyl)oxetan-di-p-toluolsulfonat in 50 ml Dimethylformamid wurde hinzugegeben. Die Mischung wurde auf 75°C 64 Stunden lang erhitzt, bis die ¹H-NMR-Analyse eines Aliquots zeigte, daß das Ausgangssulfonat konsumiert war.

Die Mischung wurde in Wasser gegossen und mit 2 Volumen Methylenchlorid extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden gewaschen mit Salzlösung, 2 Gew.-% wäßriger Salzsäure, Wasser, und über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft, um 17,5 g an 3,3-bis(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)oxetan als ein Öl zu ergeben, welches weniger als 1 Gew.-% Dimethylformamid enthält. Das Öl wurde durch Kolben-zu-Kolbendestillation bei 42–48°C und 10,1 ml Quecksilberdruck gereinigt, um 15,6 g analytisch reinen Ether zu ergeben, was einer Ausbeute von 79% entspricht. Die Analysen des Produkts sind die folgenden: IR (KBr) 2960–2880, 1360–1080, 995, 840 cm⁻¹; ¹H-NMR 3,87, (s, 4 H), 3,87 (q, J = 8,8 Hz, 4 H), 4,46 (s, 4 H); ¹³C-NMR 43,69, 68,62, (q, J = 35 Hz), 73,15, 75,59, 123,87 (q, J = 275 Hz); ¹⁹F-74,6 (s). Die berechnete Elementaranalyse für C₉H₁₂F₆O₃ ist folgende: C = 38,31; H = 4,29; und F = 40,40. Die experimentelle Analyse ergab: C = 38,30; H = 4,30; und F = 40,19.

Beispiel 3

Herstellung von 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan

Ein 50gew.-%ige Dispersion aus Natriumhydrid 6,1 g (127 mMol) in Mineralöl wurde zweimal mit Hexan gewaschen und wurde in 60 ml Dimethylformamid suspendiert. Sodann wurden 24,0 g (120 mMol) von 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutan-1-ol hinzugegeben und die Mischung wurde 45 Minuten lang gerührt. Ein Lösungsmittel von 25,0 g (97,5 mMol) an 3-Hydroxymethyl-p-toluolsulfonat in 15 ml Dimethylformamid wurde hinzugegeben und die Mischung wurde bei 75–85°C 30 Stunden lang erwärmt, bis die ¹H-NMR-Analyse eines Aliquots zeigte, daß das Ausgangssulfonat verbraucht war.

Die Mischung wurde in 100 ml Eis/Wasser gegossen und mit zwei Volumina an Methylenchlorid extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, zweimal mit einer 2 Gew.-% wäßrigen Salzsäure, mit Salzlösung und über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft, um 27,5 g an 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan als ein Öl zu ergeben. Das Öl wurde destilliert, und zwar bei 33°C und 0,2 ml Quecksilberdruck, um 12,2 g analytisch reinen Äthers zu ergeben, was einer Ausbeute von 44% entspricht. Die experimentellen Analysenwerte waren die folgenden: IR (KBr) 2960–2880, 1280–10380, 995, 840 cm⁻¹; ¹H-NMR 1,31, (s, 3 H), 3,67 (s, 2 H), 3,99 (t, J = 13,3 Hz, 2 H), 4,34 (d, J = 5,7 Hz, 2 H); 4,50 (5,7 Hz, 2 H); ¹³C-NMR 20,242 (q, J = 125 Hz), 39,627 (s) 67,778 (3 × 3, J = 145,1 Hz, J = 26,1 Hz) 77,730, (t, J = 142 Hz) 79,110 (t, J = 150 Hz), 108,72 (3 × 4, J = 264 Hz, J = 36 Hz), 114,7 /3 × 3, J = 256 Hz, J = 30 Hz, 117,58 (4 × 3, J = 286,9 Hz, J = 33,7 Hz); ¹F –81,4, –120,6, –128,1. Die berechnete Elementaranalyse für C₉H₁₁F₇O₂ ist C = 38,04; H = 3,90; F = 46,80. Die experimentelle Analyse ergab: C = 38,03; H = 3,65 und F = 46,59.

Beispiel 4

Polymerisation von 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-Methyloxetan

Eine Lösung von 34,3 mg (0,38 mMol) an Butan-1,4-diol und 109,7 mg (0,77 mMol) an Bortrifluoridetherat in 4 g Methylenchlorid wurden bei Umgebungstemperatur 15 Minuten lang gerührt, und zwar in einem Trockenpolymerisationskolben. Die Lösung wurde bei 1,5°C gekühlt und eine Lösung aus 1,20 g (6,52 mMol) an 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan in 1,3 g Methylenchlorid wurde zugegeben. Die sich ergebende Lösung wurde 5 Stunden lang bei 1–2°C gerührt, bis welcher Zeit die ¹H-NMR-Analyse eines Aliquots anzeigen, daß das Ausgangsoxetan verbraucht war. Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und mit Wasser abgekühlt. Die organische Schicht wurde mit Salzlösung gewaschen und ferner mit 2 Gew.-% wäßriger Salzsäure und es erfolgte eine Verdampfung, um 1,053 g an Poly-3-(2,2,2-trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan als ein Öl zu ergeben, was eine Ausbeute von 88% entspricht. Die Polymeranalysen waren die folgenden: DSC Tg –45°C, Zersetzungstemperatur war größer als 200°C; GPC (THF) Molekulargewicht Mn 7376, Mw 7951, Polydispersität 1,08, inhärente Viskosität 0,008; Molekulargewicht durch ¹H-NMR 6300; ¹H-NMR 0,95 (s, 3 H), 3,26 (m, 4 H), 3,52 (2, 2 H) 3,84 (q, 2 H); ¹³C-NMR 17,57, 42,09, 69,30 (q, J = 33 Hz), 74,42, 75,90, 125,18 (q, J = 280 Hz).

Beispiel 5

Herstellung von Poly-bis-[3-(2,2,2-trifluorethoxymethyl)]oxetan]

Eine Lösung von 33,9 mg (0,378 mMol) an Butan-1,4-diol und 106,3 mg (0,75 mMol) an Bortrifluoridetherat in 3,8 g Methylenchlorid wurden bei Umgebungstemperatur 15 Minuten lang unter Stickstoff in einen Trockenpolymerisationskolben gerührt. Die Lösung wurde auf 1,5°C abgekühlt und eine Lösung von 1,88 g (6,67 mMol) an bis-[3-2,2,2-Trifluorethoxymethyl]oxetan in 2,3 g Methylenchlorid wurde zugegeben. Die sich ergebende Lösung wurde 16 Stunden lang bei 1–2°C gerührt, zu welcher Zeit dann ¹H-NMR-Analyse eines Aliquots anzeigen, daß das Ausgangsoxetan verbraucht war.

Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und mit Wasser abgekühlt. Die organische Schicht wurde gewaschen mit Salzlösung, 2% wäßriger Salzsäure unter Verdampfung, ergab 1,62 g an Polybis-[3-(2,2,2-trifluorethoxymethyl)]oxetan], was eine Ausbeute von 85% entspricht. Das Vor- oder Präpolymer war ein wachsiger Feststoff. Die Polymeranalyse ergab folgendes: DSC Tg 54,88°C, mp 80,96°C (26,35 Joules/g), Zersetzungstemperatur war größer als 210°C; GPC (THF) Molekulargewicht Mn 5321, Mw 7804, Polydispersität 1,47, inhärente Viskosität = 0,008; ¹H-NMR 1,60 (m), 2,46 (s), 3,36 (s, 4 H), 3,58 (s, 4 H), 3,79 (q, 4 H); ¹³C-NMR 45,49, 68,25 (q, J = 33 Hz), 69,20; 70,97, 123,81 (q, J = 280 Hz).

Beispiel 6

Herstellung von Poly-3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan

Eine Lösung von 34,7 mg (0,38 mMol) an Butan-1,4-diol und 109,7 mg (0,77 mMol) aus Bortrifluoridetherat in 3,4 g Methylenchlorid wurde bei Umgebungstemperatur 15 Minuten lang unter Stickstoff in einem Trockenpolymerisationskolben gerührt. Die Lösung wurde auf 1,5°C abgekühlt und eine Lösung von 2,00 g (7,08 mMol) an 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan in 3,3 g Methylenchlorid wurde hinzugegeben. Die sich ergebende Lösung wurde 4 Stunden lang bei 1,2°C gerührt; zu dieser Zeit dann zeigte die ¹H-NMR-Analyse eines Aliquots, daß das Ausgangsoxetan verbraucht war.

DE 43 23 307 A1

Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und mit Wasser abgekühlt. Die organische Schicht wurde mit Salzlösung gewaschen, ferner mit 2% wäßriger Salzsäure und verdampft, um 1,65 g Poly-3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan zu ergeben, was einer Ausbeute von 83% entspricht. Das Präpolymer war ein Öl und hatte die folgenden Analysewerte: GPC (THF) Molekulargewicht Mn 4066, Mw 5439, Polydispersität 1,34, inhärente Viskosität 0,054. Dieses Öl wurde mit Methanol extrahiert und getrocknet, um 1,46 g Polymer zu ergeben, was einer Ausbeute von 72% entspricht und die folgenden Analysenwerte zeigten: DSC Tg -45°C; GPC (THF) Molekulargewicht Mn 4417, Mw 5658, Polydispersität 1,2, inhärente Viskosität 0,056. Molekulargewicht ¹H-MMR 8718, ¹H-NMR 0,93 (s, 3 H), 3,20 (m, 4 H), 3,48 (s, 2 H), 3,92 (q, 3 = 13,6 Hz, 2 H); ¹³C-MMR 16,14, 40,57, 67,37 (t, J = Hz), 72,89, 74,76.

5

10

Beispiel 7

Herstellung von 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctyloxymethyl)-3-methyloxetan

Eine Dispersion von 50 Gew.-% Natriumhydrid (4,0 g, 83 mMol) in Mineralöl wurde mit Hexanen gewaschen und in 200 ml Dimethylformamid suspendiert. Eine Lösung von 30 g 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctan-1-ol (75 mMol) in 50 ml Dimethylformamid wurde über eine Zeitperiode von 3 Stunden hinzugegeben und die sich ergebende Mischung wurde bei Raumtemperatur 1 Stunde lang gerührt. Als nächstes wurde eine Lösung aus 9,3 g (77 mMol) an 3-Chlormethyl-3-methyloxetan in 20 ml Dimethylformamid zugegeben und die sich ergebende Mischung wurde auf 75°C 16 Stunden lang erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam in 1 Liter aus Eis/Wasser gegossen und mit zwei Volumina an Freon 113 extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, einmal mit 2 Gew.-% wäßriger Salzsäure und einmal mit Salzlösung, worauf dann die Trocknung über Magnesiumsulfat erfolgt, das Filtern und die Verdampfung um 32 g eines Rohprodukts zu ergeben. Das Rohprodukt wurde unter verminderter Druck destilliert und ergab 26,5 m (73%) von analytisch reinen 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctyloxymethyl)-3-methyloxetan, ein Öl mit einem Siedepunkt bei 68 bis 70 °C/1,6 mm Hg. Die experimentellen Analysenwerte waren die folgenden: ¹H-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 4,49 und 4,37 (AB, J = 5,5 Hz, 4 H), 4,00 (Triplet, J = 13,2 Hz, 2 H), 3,70 (Singlet, 2 H), und 1,32 (Singlet, 2H); ¹³C-NMR δ 21,02, 40,33, 68,77 (Triplet, J = 146,2 Hz), 78,60 und 79,87; ¹⁹F NMR δ -81,3 (3 F), -119,99 (2F), -122,6 (2 F), -123,3 (2 F), -123,5 (2 F) -123,9 (2 F) und -126,8 (2 F). Die Elementaranalyse ergab folgendes: Berechnet für C₁₃H₁₁F₁₅O₂: C 32,2; H 2,3; F 58,9. Gefunden wurde: C 32,2; H 2,2; F 58,3.

15

20

25

30

Beispiel 8

Herstellung von 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyloxymethyl)-3-methyloxetan

35

In einer Art und Weise ähnlich wie dies oben beschrieben wurde, wurden 12,0 g an 3-Brommethyl-3-methyloxetan (73 mMol) zur Reaktion gebracht mit 26,5 g an 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctan-1-ol (72,7 mMol) in 300 ml Dimethylformamid in Anwesenheit von 3,9 g einer 50 Gew.-% Dispersion von Natriumhydrid (81 mMol) in Mineralöl bei 85°C für 24 Stunden um 21,5 g (70% Ausbeute) an 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyloxymethyl)-3-ethyloxetan zu ergeben; ein farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 66–68°C/2–2,5 mm Hg; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 4,50 und 4,36 (AB, J = 5,5 Hz, 4 H), 3,78 (t, J = 6,6 Hz, 2 H), 3,53 (s, 2 H) 2,42, (Triplet von Triplets, J = 6,6 und 18 Hz, 2 H), und 1,31 (s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 79,89, 63,31, 39,9, 31,64 (t), und 21,1 (Signale in Folge der komplizierten Aufspaltungsmodelle und Überlappung der Signale); ¹⁹F-NMR δ -81,4 (3 F), -113,8 (2 F), -118,2 (2 F) – 122,3 (2 F), -123,3 (2 F), -124,1 (2 F) und 126,7 (2 F). Die Elementaranalyse ergab: berechnet für C₁₃H₁₃F₁₃O₂: C 34,8; H 2,9, F 55,1. Gefunden: C 35,1; H 3,0; F 54,7.

40

45

50

Beispiel 9

Reinigung kommerziell verfügbarer Fluoralkohole

Zonyl Ba-L ist eine enge Verteilung aufweisende Oligomere Mischung aus Fluoralkoholen, die von der Firma Dupont Chemicals in Pilotanlagenmengen erhältlich ist. Zonyl BA-L ist eine gelbe Flüssigkeit, die nach GLC eine Mischung aus folgenden Oligomeren ist: 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctan-1-ol (C₈, 60%); 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecan-1-ol (C₁₀, 26%); 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,1112,12,12-Heneicosafluordodecanol (C₁₂, 6%) und verschiedene nicht-identifizierte hochsiedende Verbindungen (8%). Zonyl BA-L wurde mit gleichen Volumina an 10gew.-%igem wäßrigen Natriumthiosulfat, 10gew.-%igem wäßrigen Natriumhydrogencarbonat (zur Entfernung von HF), Wasser und Salzlösung gewaschen, getrocknet und gefiltert und schließlich unter verminderter Druck (3 mm Hg) bei 50–100°C destilliert, um eine Mischung von 69% C₈, 26% C₁₀ und 5% C₁₂ in 83% Ausbeute zu ergeben.

55

60

65

Beispiel 10

Herstellung einer Mischung aus 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyloxymethyl-, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptadecafluorodecyloxymethyl- und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Heneicosafluordodecyloxymethyl-3-methyloxetan

In einer Art und Weise ähnlich, wie dies oben beschrieben wurde, wurde eine Mischung aus 69% C8, 26% C10 und 5% C12 Fluoralkoholen (51,6 g, 129 mMol) mit 27 g 3-Jodmethyl-3-methyloxetan (127 mMol) in 500 ml Dimethylformamid bei 85°C 18 Stunden lang zur Reaktion gebracht, um 60 g eines Rohproduktes zu ergeben. Das Rohprodukt wurde fraktionell destilliert, und zwar durch eine 6" Vigreux-Kolonne, die folgenden Anteile oder Fraktionen zu ergeben: Fraktion Nr. 1 (4,8 g) wurde zwischen 25°C und 45°C bei 3,5–2,9 mm Hg erhalten und war eine Mischung aus nicht-reagierten Fluoralkoholen. Fraktion Nr. 2 (2,8 g) wurde bei 45–71°C/0,7–3,0 mm Hg erhalten und war eine Mischung aus nicht-reagiertem Fluoralkoholen und fluorinier-ten Oxetanmonomeren. Die letzte Fraktion (49 g, 80%), die bei 70–85°C/0,7–0 mm Hg siedet, war eine Mischung aus 73% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl-3-methyloxetan (C8-Oxetan), 24% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecyloxymethyl-3-methyloxetan (C10-Oxetan) und 3% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Heneicosafuorododecyl-oxymethyl-3-methyloxetan (C12-Oxetan) ein farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 70–85°C/7–0,9 mm Hg; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 4,50 und 4,35 (AB J = 5,9 Hz, 4 H) 3,78 (t, J = 6,6 Hz, 2 H), 3,53 (s, 2 H), 2,42 (tt, J = 6,6 und 17,6 Hz, 2 H) und 1,31 (s, 3 H); ¹³C-NMR δ 21,3, 31,86 (t, J = 130, 1 Hz), 40,2, 63,6, 76,8 und 80,2 (Signale für Kohlenstoffe, die Fluor führen, sind nicht eingeschlossen infolge der komplexen Aufspaltungsmuster und Überlappung der Signale); ¹⁹F-NMR δ –81,5, –113,8, –122,3, –123,3, –124,1, –124,5, –125,8 und –126,7.

Beispiel 11

Herstellung von 3,3bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)oxetan

In einer ähnlichen Weise, wie dies oben beschrieben wurde, wurden 155 g 3,3-bis(Chlormethyl)oxetan (1 Mol) zur Reaktion gebracht mit 402 g 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutan-1-ol (2,01 Mol) in 2 Litern Dimethylformamid in Anwesenheit von 100 g einer 50 Gew.-% Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (2,3 Mol) bei 85°C, und zwar für 16 Stunden um 340 g (70% Ausbeute) an 3,3 bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)oxetan zu ergeben, eine klare farblose Flüssigkeit. Die GIC-Analyse zeigte, daß die Reinheit dieses Materials oberhalb 99% liegt, und zwar mit einem Siedepunkt von 70–72°C/1,0 bis 1,3 mm Hg; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 4,44 (s, 4 H), 3,97 (t, J = 13,2 Hz, 4 H), 3,86 (s, 4 H); ¹³C-NMR δ 43,9, 68,1, (t), 73,5, und 75,6 (Signale für Kohlenstoff, die Fluor führen, sind nicht eingeschlossen, und zwar infolge der komplizierten Aufspaltungsmuster und Überlappung von Signalen); ¹⁹F-NMR δ –81,6 (3 F), –121,0 (2 F) und –128,3 (2 F). Die Elementaranalyse war wie folgt. Berechnet für C₁₃H₁₂F₁₄O: ergab sich C 32,4; H 2,5; gefunden wurde C 32,3; H 2,3.

Beispiel 12

Herstellung von 3,3-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl)oxetan

In ähnlicher Weise, wie dies oben beschrieben wurde, wurden 15,5 g 3,3-bis-(Chlormethyl)oxetan (0,1 Mol) zur Reaktion gebracht mit 84 g 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctan-1-ol (0,21 Mol) in 300 ml Dimethylformamid in Anwesenheit von 10,0 g einer 50gew.-%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (0,23 Mol) bei 85°C, und zwar über 32 Stunden hinweg, um 58 g (66% Ausbeute) an 3,3 bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptadecafluoroctyloxymethyl)oxetan eine klare farblose Flüssigkeit zu ergeben. Eine analytische Probe wurde durch Chromatographie des Produktes an einer Silicaumgelsäule hergestellt, und zwar unter Verwendung von Methylenchlorid als ein Verdünnungsmittel. Der Siedepunkt der Flüssigkeit betrug 130–35°C/1,0–1,2 mm Hg. Die Analysewerte waren die folgenden: ¹H-NMR (CDCl₃) δ 4,44 (s, 4 H) 3,96 (t, J = 13,4 Hz, 4 H), 3,88 (s, 4 H); ¹³C-NMR δ 44,2, 68,7 (t) 73,9 und 76,5 (Signale von Kohlenstoffen, die Fluor tragen, sind nicht umfaßt, und zwar infolge der komplexen Aufspaltungsmustern und Überlappung von Signalen); ¹⁹F-NMR δ –81,5 (6 F), –119,7, (4 F), –121,5 (4 F), –122,6 (8 F), –123,3 (4 F) und –126,8 (4 F). Die Elementaranalyse hat folgende : berechnet für C₂₁H₁₂F₃₀O₃: C 28,6; H 1,4; F 64,6, Gefunden wurde: C 28,2; H 1,5.

Beispiel 13

Copolymerisation von 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan mit 3-(2,2,2,-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan

Ein 1 Liter einen runden Boden besitzender Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer ausgestattet, sowie mit Stickstoffeinlaß- und Auslaßrohren, einen Rückflußkühler und einen Thermometer und einem Konstant-Tropftrichter. Die Vorrichtung wurde mit einem Heißluftföhn getrocknet und unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich mit einer Mischung aus 0,914 g an Trimethylolpropan (6,52 mMol) 3,1 g Bortrifluoridtetrahydrofuranat (22 mMol) 160 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan und 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid beschickt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt auf 10°C abgekühlt, und sodann tropfenweise mit einer Lösung von 106 g an 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan (576 mMol) und 94 g 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan (195,2 mMol) in 40 ml an 1,1,2-Trichlortrifluorethan behandelt. Ein leicht exothermer Zustand wurde bei der Zugabe des Monomers beobachtet. Die Reaktionstemperatur wurde auf 18°C gehalten, und zwar während der gesamten Zugabe und der Fortschritt der Reaktion wurde durch NMR-Analyse überwacht. Sodann wurde die Mischung bei 18°C zwei Stunden lang gerührt und sodann bei 25°C 4 Stunden lang, zu welcher Zeit die NMR-Analyse eines Aliquots anzeigen, daß 98% der Oxetanmonomere verbraucht waren. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Methylenchlorid und 50 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan verdünnt und mit 50 ml Wasser abgekühlt. Die organische

Schicht wurde getrennt mit zwei gleichen Volumina an Wasser gewaschen und tropfenweise einem 10fachen Überschuß an Methanol bei Raumtemperatur hinzugegeben. Das ausgeschiedene Öl wurde getrennt und wieder aufgelöst, und zwar in einer 50 : 50 Mischung von Methylenechlorid und 1,1,2-Trichlortrifluorethan und in einen 500 ml Rundkolben gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck verdampft und das sich ergebende Öl wurde getrocknet, und zwar bei 85°C/2 mm Hg über 16 Stunden hinweg, um 170 g eines klaren farblosen viskosen Öls zu ergeben, was einer 85%igen Ausbeute entspricht. Die NMR-Analysen dieses Materials zeigten, daß es ein Zufallscopolymer war, und zwar der oben genannten beiden Monomere in einem 74 : 26-Verhältnis. Die Polymeranalysen zeigten folgendes: DSC, T = -40°C; GPC (THF, Polystyrolstandard) durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts war 6,178, Gewichtsmittel (Molekulargewicht) betrug 7,286, Polydispersität war 1,18; durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts durch ¹H-NMR betrug 7,040; Funktionalität war 3; inhärente Viskosität war 0,065; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0,94 (s, -CH₃), 3,23 (m, Hauptkette -CH₂'S), 3,47 (s, -CH₂O), 3,75 (q, J = 8,6 Hz, -CH₂CF₃) und 3,85 (t, J = 13,5 Hz, -CH₂C₃F₇); ¹H-NMR (CDCl₃/Trifluoressigsäureanhydrid) δ 1,00 (s, -CH₃), 3,37 (m, Hauptkette -CH₂'s), 3,49 (s, -CH₂O), 3,78 (q, J = 8,6 Hz, -CH₂C₃F₃), 3,96 (t, J = 13,5 Hz, -CH₂C₃F₇), und 4,30 (s, CH₂OCOCF₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 17,1, 41,2, 41,3, 68,5 (t), 68,9 (q), 73,7, 75,3 und 75,5.

In einer Art und Weise, wie dies oben beschrieben wurde, wurden auch Zufallscopolymere der obigen Monomere in den Verhältnissen 50 : 50, 33 : 67, 25 : 75 und 10 : 90 Verhältnissen hergestellt. Diese Copolymeren waren klare, farblose Öle, die in einer Lösungsmittelmischung von Methylenchlorid und 1,1,2-Trichlortrifluorethan löslich waren.

Beispiel 14

Copolymerisation von 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan mit 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan

In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 7 beschrieben wurde, wurde eine Lösung aus 35 g 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan (190 mMol) und 183 g 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan (644 mMol) in 50 ml 1,2-Trichlortrifluorethan einer Mischung zugegeben aus 0,390 g 1,4-Butandiol (4,33 mMol), 1,55 g Bortrifluoridtetrahydrofuranat (11,1 mMol) und 100 ml Methylenchlorid bei 18°C. Die Mischung wurde bei 18°C drei Stunden lang gerührt, mit Wasser abgekühlt und in Methanol ausgefällt oder ausgeschieden, um nach dem Trocknen 85°C/2 mm Hg für 16 Stunden 186 g eines klaren, farblosen Öls zu ergeben, was einer Ausbeute von 85% entspricht. Die NMR-Analyse zeigte, daß dieses Material ein 22 : 78 Zufallscopolymer der beiden oben genannten Monomere war.

Die Polymeranalysen waren die folgenden: DSC, T_g = -42°C; GPC (THF, Polystyrolstandard), durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts war 15 660; Gewichtsmittel (Molekulargewicht) war 30 640; Polydispersität war 1,96; durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts bei ¹H-NMR betrug 18 400; Funktionalität war 2; inhärente Viskosität war 0,071; ¹H-NMR (CDCl₂/Freon 113) δ 0,91, (s, CH₃), 3,22 (m, Hauptkette -CH₂'S), 3,44 (s, -CH₂O), 3,79 (q, J = 8,8 Hz, -CH₂CF₃) und 3,86 (t, J = 13,5 Hz, -CH₂C₃F₇); ¹H-NMR CDCl₃/Freon 113/Trifluoressigsäureanhydrid) δ 0,95 (s, -CH₃), 3,23 (m, Hauptkette -CH₂'S), 3,46 (s, -CH₂O), 3,77, (q, J = 8,6 Hz, CH₂CF₃), 3,87 (t, J = 13,5 Hz, -CH₂C₃F₇), und 4,31 (s, CH₂OCOCF₃); ¹³C-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 17,3, 41,6, 41,8, 68,6 (t), 69,3 (q), 74,2, 75,6 und 75,9 (Signale für Kohlenstoffe, die Fluor tragen, sind nicht umfaßt).

In einer ähnlichen Weise wurden auch Zufallscopolymere der oben genannten Monomeren in 50 : 50 und 75 : 25 Verhältnissen hergestellt. Die Copolymeren waren klare, farblose Öle, die in Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon 113) löslich waren.

Beispiel 15

Polymerisation von 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan

In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 13 beschrieben wurde, wurde eine Lösung von 10 g 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan (22,3 mMol) in 3 ml Freon 113 tropfenweise in einer Mischung aus 109 mg Bortrifluoridtetrahydrofuranat (0,78 mMol) und 35 mg 1,4-Butandiol (0,39 mMol) in Methylenchlorid bei 10°C zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt, mit Wasser abgekühlt und in Methanol ausgeschieden oder ausgefällt, um nach dem Trocknen bei 80°C/2 mm Hg für 16 Stunden 8,3 g Poly-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan ein klares farbloses Öl zu ergeben. Die Polymeranalysen waren wie folgt: inhärente Viskosität (THF/30°C) betrug 0,067 dL/g; GPC: Mn = 6,620, Polydispersität = 1,24; DSC: T_g = -38°C; ¹H-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 3,67 (t, 5,9 Hz, 2 H), 3,31 (s, 2 H), 3,21 (m, 4 H), 2,35 (m, 2 H), und 0,93 (s, 3 H); ¹H-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 0,95 (s, 3 H), 2,37 (br t; J = 18,3 Hz, 2 H), 3,25 (m, 4 H), 3,35 (s, 2 H) 3,71 (t, 6,0 Hz, 2 H) und 4,30 (AB, -CH₂OCOCF₃); durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts, basierend auf ¹H-NMR betrug 4,756; ¹³C-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 17,35, 31,75 (t), 41,5, 63,4, 74,1 und 74,3.

Beispiel 16

Copolymerisation einer Mischung A aus 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl-, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyloxymethyl- und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Heneicosafaurododecyloxymethyl-3-methyloxetan

In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 13 beschrieben wurde, wurde eine Lösung aus 30 g C8- (73%), C10- (24%) und C12- (3%) Oktanmonomeren (62 mMol) in 10 ml Freon 113 tropfenweise einer Mischung aus 300 mg Bortrifluoridtetrahydrofuranat (2,14 mMol) und 95 g 1,4-Butandiol (1,05 mMol) in 30 ml Methylenchlorid bei 10°C zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt, mit Wasser abgekühlt und 5 in Methanol ausgefällt, um nach dem Trocknen bei 80°C/2 mm Hg über 16 Stunden hinweg 24 g des im Titel genannten Copolymers zu ergeben, was eine Ausbeute von 80% entspricht. Das Copolymer war ein farbloses, viskos ÖL. Die Analyse des Copolymers war die folgende: inhärente Viskosität = 0,075 dL/g; GPC: Mn = 6,639, Mw = 9,368, Polydispersität = 1,41; ¹H-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 0,95 (s, 3 H), 2,37 (br t, J = 18,3 Hz, 2 H), 3,25 (m, 4 H), 3,35 (s, 2 H), 3,71 (t 6,0 Hz, 2 H) und 4,30 (AB, -CH₂OCOCF₃); durchschnittliches Zahlenmittel 10 des Molekulargewichts, basierend auf ¹H-NMR betrug 5,021; ¹³C-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 17,35, 31,75 (t), 41,1, 41,5, 63,4, 74,1 und 74,3.

Beispiel 17

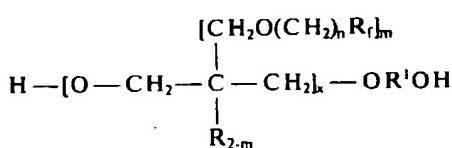
15 Polymerisation von 3,3-bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)oxetan

In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 13 beschrieben wurde, wurde eine Lösung aus 252 g 3,3-bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)oxetan (523 mMol) in 75 ml Freon 113 einer Mischung zugegeben aus 1,05 Bortrifluoridtetrahydrofuranat (7,5 mMol) und 0,265 g 1,4-Butandiol (2,93 mMol) in 178 ml Methylenchlorid bei 10°C. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 48 Stunden lang gerührt, zu welcher Zeit die 20 NMR-Analyse eines Aliquots zeigte, daß 96% Umsetzung eingetreten waren. Die Reaktion wurde mit Wasser abgekühlt und das Polymer wurde in Methanol ausgefällt, um nach Trocknen bei 80°C/2 mm Hg über 16 Stunden hinweg 211 g Poly-3,3-bis-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutoxymethyl) oxetan, ein farbloses Öl mit einer Ausbeute 25 von 84% zu ergeben. Die GPC-Analyse dieses Öls zeigte, daß es sich um eine Mischung handelt, die aus 68% linearen und 32% cyclischen Materialien besteht. Das cyclische Produkt wurde getrennt und als das cyclische Tetramer identifiziert, ein weißes wachsige Festmaterial mit einem Schmelzpunkt von 80°C; ¹H-NMR δ 3,87 (t, J = 13,5 Hz, 4 H), 3,54 (s, 4H) und 3,32 (S 4H) (keine Endgruppen wurden beobachtet bei Zugabe von Trifluoresigsäureanhydrid); ¹³C-NMR δ 71,2, 68,6, 68,4 (t) und 46,2 (Signale infolge von Kohlenstoffen, die Fluor tragen, sind nicht umfaßt).

Das obige Öl wurde weiter gereinigt, und zwar zuerst durch Auflösen des Materials in Methylenchlorid/Freon 30 113 (75 : 25 Mischung), Ausfällen des Polymers in ein Methanol mit 10fachem Überschuß, Röhren des ausgefallenen Öls mit Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur über 2 Tage hinweg und schließlich Trennen und Trocknen der nicht löslichen Fraktion bei 85°C und 2 mm Hg über 16 Stunden hinweg. Dies ergab 128 g eines klaren, viskosen Öls entsprechender einer 51% Gesamtausbeute. Durch GPC-Analyse wurde bestimmt, daß das Öl eine 35 Mischung ist aus 91% linearem Polymer und 9% cyclischen Tetramer. Die Polymeranalysen waren wie folgt: DSC, Tg 43°C; GPC: Mn = 5,526, Mw = 7,336, PD = 1,32; ¹H-NMR (CDCl₃/Freon 113/TFAA) δ 3,39 (s, 4 H), 3,59 (s, 4 H), 3,87 (t, J = 13,5 Hz, 4 H) und 4,40 (s, -CH₂OCOCF₃); durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts basierend auf ¹H-NMR = 5,200; ¹³C-NMR (CDCl₃/Freon 113) δ 46,4, 68,5 (t), 70,1 und 72,1 (Signale für Kohlenstoffe, die Fluor tragen, sind nicht mitumfaßt).

40 Patentansprüche

1. Präpolymer mit endständiger Hydroxylgruppe mit der folgenden Struktur:



wobei:

n gleich 1 bis 5;

m gleich 1 oder 2;

55 R ist Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen;

R¹ ist Alkylen oder Isoalkylen mit 2 bis ungefähr 5 Kohlenstoffen; R_f ist ein lineares oder ein eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder oxaperfluorinierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen und x ist von 2 bis ungefähr 250.

60 2. Präpolymer nach Anspruch 1, wobei m gleich 2 und n gleich ist.

3. Präpolymer nach Anspruch 2, wobei R_f Trifluormethyl ist.

4. Präpolymer nach Anspruch 2, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.

5. Präpolymer nach Anspruch 2, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.

6. Präpolymer nach Anspruch 1, wobei m gleich 1 und n gleich ist.

7. Präpolymer nach Anspruch 6, wobei R_f Trifluormethyl ist.

8. Präpolymer nach Anspruch 6, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.

9. Präpolymer nach Anspruch 6, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.

10. Präpolymer nach Anspruch 1, wobei m gleich 1 und n gleich 2 ist.

11. Präpolymer nach Anspruch 10, wobei R_f Tridecafluorhexyl ist.
 12. Präpolymer nach Anspruch 10, wobei R_f Heptadecafluoroctyl ist.
 13. Präpolymer nach Anspruch 10, wobei R_f Henicosfluordecyl ist.
 14. Präpolymer mit endständigen Hydroxylgruppen, deren Molekulargewicht von 1000 bis ungefähr 30 000 und einer Polymerhauptkette, die sich ergibt aus der Öffnung des Oxetanrings von Oxetanmonomeren substituiert an der dritten Kohlenstoffposition mit einem oder zwei perfluorinierten Alkoxidgruppen der folgenden Formel:



5

10

wobei:

n 1 oder 2 ist; und

R_f ein lineares oder eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl ist, und zwar von 1 bis 20 Kohlenstoffen, oder oxaperfluorinierter Polyether von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen.

15

15. Präpolymer nach Anspruch 14, wobei n gleich 2 ist.
 16. Präpolymer nach Anspruch 15, wobei R_f Tridecafluorhexyl ist.
 17. Präpolymer nach Anspruch 15, wobei R_f Heptadecafluoroctyl ist.
 18. Präpolymer nach Anspruch 17, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.
 19. Präpolymer nach Anspruch 15, wobei R_f Henicosfluordecyl ist.
 20. Präpolymer nach Anspruch 19, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.
 21. Präpolymer nach Anspruch 14, wobei n gleich 1 ist.
 22. Präpolymer nach Anspruch 21, wobei R_f Trifluormethyl ist.
 23. Präpolymer nach Anspruch 22, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.
 24. Präpolymer nach Anspruch 22, wobei das Oxetanmonomer zwei der Alkoxygruppen an dem erwähnten Kohlenstoff in der 3. Position besitzt.
 25. Präpolymer nach Anspruch 21, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.
 26. Präpolymer nach Anspruch 25, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.
 27. Präpolymer nach Anspruch 25, wobei das Oxetanmonomer zwei der Alkoxygruppen an den Kohlenstoff in der 3. Position aufweist.
 28. Präpolymer nach Anspruch 21, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.
 29. Präpolymer nach Anspruch 25, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.
 30. Perfluoriertes Alkoxyoxetanmonomer mit der folgenden Formel:

25

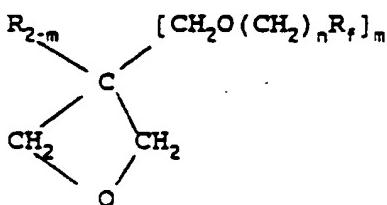
30

35

40

45

50



55

wobei

n gleich 1 bis 5 ist;

m gleich 1 oder 2 ist;

R Wasserstoff oder Alkyl ist mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen; und R_f ein lineares oder eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl ist, und zwar mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder aber oxaperfluorinierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen ist.

60

31. Monomer nach Anspruch 30, wobei R_f Perfluoralkyl ist.
 32. Monomer mit einem oder mehreren endständigen Hydroxygruppen, insbesondere nach Anspruch 31, wobei m gleich 2 und n gleich 1 ist.
 33. Monomer nach Anspruch 31, wobei R_f Trifluormethyl ist.
 34. Monomer nach Anspruch 31, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.
 35. Monomer nach Anspruch 31, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.
 36. Monomer nach Anspruch 31, wobei m gleich 1 ist und n gleich 1 ist.
 37. Monomer nach Anspruch 35, wobei R_f Trifluormethyl ist.
 38. Monomer nach Anspruch 35, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.
 39. Monomer nach Anspruch 35, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.
 40. Monomer nach Anspruch 31, wobei m gleich 1 und n gleich 2 ist.
 41. Monomer nach Anspruch 39, wobei R_f Tridecafluorhexyl ist.

65

DE 43 23 307 A1

42. Monomer nach Anspruch 39, wobei R₁ Heptadecafluorooctyl ist.
43. Monomer nach Anspruch 39, wobei R₁ Henicosafluorodecyl ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65